



1773

~~PCT~~
0500

A34453 PCT USA - 072944.0140

PATENT

#3
CA
10/3/01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Lee et al.
Serial No. : 09/ 869,880
Filed : July 9, 2001
For : RESIN-COATED STEEL SHEET FOR FUEL
TANKS OF AUTOMOBILE AND METHOD OF
FABRICATING THE SAME

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to:
Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231, on:

August 15, 2001

Date of Deposit

Ronald B. Hildreth

Attorney Name

19,498

PTO Reg. No.

August 15, 2001

Date of Signature

Signature

Assistant Commissioner for Patents

Washington, D.C. 20231

Sir:

A claim for priority is hereby made under the provisions of 35 U.S.C. § 119 for the above-identified PCT application based upon International Application PCT/KR00/01297 filed November 13, 2000.

Respectfully submitted,

Ronald B. Hildreth

Patent Office Reg. No. 19,498

(212) 408-2544

Attorney for Applicants

Baker Botts L.L.P.
30 Rockefeller Plaza
New York NY 10112

RECEIVED
SEP - 5 2001
TC 1700 MAIL ROOM

RECEIVED

SEP -4 2001

OIPE/JCWS

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

PCT/KR 00/01297

RO/KR 13.12.2000.

REC'D 08 JAN 2001

WIPO

PCT

대한민국 특허청
KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

E3U

KR00/1297

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 특허출원 1999년 제 50110 호
Application Number

출원년월일 : 1999년 11월 12일
Date of Application

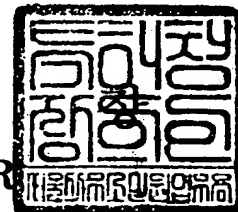
출원인 : 포항종합제철 주식회사
Applicant(s)



2000 년 12 월 05 일

특 허 청

COMMISSIONER



| | |
|------------|--|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【참조번호】 | 0006 |
| 【제출일자】 | 1999.11.12 |
| 【발명의 명칭】 | 가공후 밀착성이 우수한 도금강판용 수지피복용액 및 이를 이용한 수지피복 강판의 제조방법 |
| 【발명의 영문명칭】 | A RESIN COATING SOLUTION FOR COATED STEEL SHEETS WITH EXCELLENT ADHESION AFTER FORMING AND A METHOD FOR MANUFACTURING RESIN COATING STEEL SHEETS BY USING IT |
| 【출원인】 | |
| 【명칭】 | 포항종합제철 주식회사 |
| 【출원인코드】 | 1-1998-004076-5 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 손원 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000281-5 |
| 【포괄위임등록번호】 | 1999-047186-5 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 전준항 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000486-3 |
| 【포괄위임등록번호】 | 1999-047187-2 |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 노상걸 |
| 【성명의 영문표기】 | NO, Sang Geol |
| 【주민등록번호】 | 610506-1820816 |
| 【우편번호】 | 790-785 |
| 【주소】 | 경상북도 포항시 남구 괴동동1번지 포항종합제철(주)내 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 박우헌 |
| 【성명의 영문표기】 | PARK, Woo Heon |
| 【주민등록번호】 | 611209-1675212 |

【우편번호】 790-785
【주소】 경상북도 포항시 남구 괴동동1번지 포항종합제철(주)내
【국적】 KR
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대
리인 손
원 (인) 대리인
전준항 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 1 면 1,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 0 항 0 원
【합계】 30,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 도금강판용 수지피복용액 및 이를 이용한 수지피복강판에 관한 것으로, 폐녹시수지내에 타물성을 손상시키지 않으면서 유리전이온도만을 하향시키는 수지의 혼용방법이 가능함과 동시에 폐녹시수지와 소지금속과의 밀착력을 향상시키는 첨가제를 투입함으로써, 가공후 밀착성이 우수한 도금강판용 수지피복용액 및 이를 이용한 수지피복강판의 제조방법을 제공하고자 하는데, 그 목적이 있다.

본 발명은,

- (a) 수평균 분자량이 25000~50000인 수용성 폐녹시수지의 주제용액;
 - (b) 상기 주제용액에 대해 2~15phr의 멜라민수지;
 - (c) 상기 주제용액에 대해 10~20phr의 콜로이달 실리카;를 함유하고, 또한 여기에
 - (d) 분자량이 20000~50000이고, 에틸렌과 아크릴수지가 각각 50~80%, 50~20% 함유된 수용성 에틸렌-아크릴수지를 상기 주제용액에 대해 5~15phr; 또는
- 상기 주제용액에 대해 0.5~3.0phr의 인산-에테르;를 단독 혹은 복합으로 함유하여 이루어지는 가공후 밀착성이 우수한 도금강판용 수지피복용액, 및

크로메이트처리된 전기아연 도금강판에 수지피복용액을 도포하는 방법에 있어서,

상기 수지피복용액을 도포하여 160~250℃의 소부온도로 건조한 후, 건조 도막두께가 2~10 μ m가 되도록 하는 것을 특징으로 하는 가공후 밀착성이 우수한 도금강판용 수지피복강판의 제조방법에 관한 것을 그 기술적 요지로 한다.



1019990050110

2000/12/

【대표도】

도 1

【색인어】

페녹시수지, 에틸렌-아크릴수지, 멜라민수지, 인산-에스테르, 도막밀착성

【명세서】

【발명의 명칭】

가공후 밀착성이 우수한 도금강판용 수지피복용액 및 이를 이용한 수지피복 강판의
 제조방법{A RESIN COATING SOLUTION FOR COATED STEEL SHEETS WITH EXCELLENT ADHESION
 AFTER FORMING AND A METHOD FOR MANUFACTURING RESIN COATING STEEL SHEETS BY USING IT}

【도면의 간단한 설명】

도1은 연료탱크용 수지피복강판의 개략도

도2는 코팅롤을 이용하여 강판에 수지를 코팅하는 설비의 개략도

도3은 인산에스테르와 소지금속과의 결합을 나타내는 모식도

*도면 주요부호에 대한 설명

1...백업롤(B.U.R),

2...리프트롤(Lift Roll)

3...어플리케이터롤(A.P.R),

4...트랜스퍼롤(T.F.R)

5...픽업롤(P.U.R),

6...드립팬

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<8> 본 발명은 자동차 연료탱크용으로 적용할 수 있는 납-주석 합금도금강판(이하, 턴
 (Terne)강판이라 함)의 도금계를 대체할 수 있는 무연(無鉛) 도금강판의 개발분야에 속

하는 것으로, 보다 상세하게는 납성분을 함유하지 않는 아연계 합금도금강판을 이용하고 수지피복용액의 성분 및 피복조건을 조정하여 가공후 밀착성을 개선한 도금강판용 수지 피복용액 및 이를 이용한 수지피복강판의 제조방법에 관한 것이다.

<9> 현재 자동차용 연료탱크강판으로 사용되고 있는 텅강판은 강판의 도금성분중 다량의 납이 함유되어 있어서, 폐차시 납성분의 처리 등이 문제시 될 수 있다. 이를 대체하기 위해서, 납을 전혀 사용하지 않는 크로메이트처리된 아연 및 아연합금 도금강판을 이용하여 그 위에 수지처리하는 강판이 개발되고 있다.

<10> 이러한 수지처리강판들은 주로 수지처리피막의 물성에 따라 다양한 성능을 나타내는데, 종래에는 강판 최상층부의 수지층을 폐녹시수지로 하여 내식성 및 내연료성을 향상시키는 방안이 제시되기도 하였다. 그러나, 상기 폐녹시수지는 일반적인 수지와는 다소 다른 높은 유리전이온도를 가져서, 가공을 받지 않는 평판부에서는 내식성 및 내연료성측면에서 에폭시, 아크릴, 우레탄수지 등에 비해 훨씬 우수한 특성을 나타내지만, 가공부에서는 수지의 높은 유리전이온도의 영향으로 인해 심가공시 평판부에 비해 다소 열제한 내식성 및 내연료성을 나타내는 문제가 있다.

<11> 이를 개선하기 위한 종래기술로는, 폐녹시수지의 유리전이온도를 하향하거나, 폐녹시수지와 하지층인 크로메이트를 화학적으로 결합시켜 심가공시에도 도막의 박리없이 우수한 특성을 나타내도록 하는 방법 등이 있다. 예를 들어, 일본 특

공평2-18981호에서는 유리전이온도를 하향시켜서 수지분자들내를 고무로 변성시킴으로써, 수지와 하지 소재와의 도막 밀착력을 강화시키는 방법을 제안하였다. 그러나, 상기 방법을 수용성수지에 적용하는 경우, 고무로 변성할 때 수용화가 어렵고 수용화된 폐녹시수지에 수용화된 고무를 투입하기도 어려운 문제가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 이에 본 발명은, 폐녹시수지내에 타물성을 손상시키지 않으면서 유리전이온도만을 하향시키는 수지의 혼용방법이 가능함과 동시에 폐녹시수지와 소지금속과의 밀착력을 향상시키는 첨가제를 투입함으로써, 가공후 밀착성이 우수한 수지피복강판을 얻을 수 있는 도금강판용 수지피복용액을 제공하고, 또한 이를 이용한 수지피복강판의 제조방법을 제공하고자 하는데, 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <13> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
- <14> (a) 수평균 분자량이 25000~50000인 수용성 폐녹시수지의 주제용액;
- <15> (b) 상기 주제용액에 대해 2~15phr의 멜라민수지;
- <16> (c) 상기 주제용액에 대해 10~20phr의 콜로이드 실리카;를 함유하고 또한 여기에
- <17> (d) 분자량이 20000~50000이고, 에틸렌과 아크릴수지가 각각 50~80%, 50~20% 함유된 수용성 에틸렌-아크릴수지를 상기 주제용액에 대해 5~15phr; 또는
- <18> 상기 주제용액에 대해 0.5~3.0phr의 인산-에테르;를 단독 혹은 복합으로 함유하여 이루어지는 가공후 밀착성이 우수한 도금강판용 수지피복용액에 관한 것이다.

- <19> 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 크로메이트처리된 전기아연 도금강판에 수지피복용액을 도포하는 방법에 있어서,
- <20> 상기 수지피복용액을 도포하여 160~250℃의 소부온도로 건조한 후, 건조 도막두께가 2~10 μ m가 되도록 하는 것을 특징으로 하는 가공후 밀착성이 우수한 도금강판용 수지피복강판의 제조방법에 관한 것이다.
- <21> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- <22> 본 발명의 수지피복강판은 도1에서와 같이, 냉연강판상에 아연 혹은 아연-니켈 전기도금을 실시한 강판에, 100mg/m²의 부착량으로 크로메이트 처리하고, 내연료성이 우수한 수지용액을 2~10 μ m가량 도포하여 형성된 3층 구조를 지닌다.
- <23> 상기 도금강판으로는 아연 혹은 아연합금 도금강판이 사용가능한데, 아연단독으로 구성된 도금강판보다는 내식성이 우수한 아연합금 도금강판인 아연-니켈 강판이 보다 바람직하다.
- <24> 상기 아연-니켈 강판에 도포되는 크로메이트용액은 반응형, 전해형, 도포형이 있는데, 내식성 측면에서 우수한 도포형이 좋다.
- <25> 상기 크로메이트용액의 도포는 강판의 편면과 양면 구분없이 모든 면에 실시하며, 수지용액의 경우는 기능성을 부여하기 위하여 고객사의 형평에 따라 편면 또는 양면 모드(mode)를 취한다. 즉, 용접이 용이한 고전류조건과 전극을 자주 교환하는 고객사의 경

우는 양면을 사용하여도 무방하나, 저전류조건과 전극을 자주 교체하지 않는 고객사의 경우는 편면수지를 도포한 강판을 사용하는 것이 좋다. 편면수지가 도포된 강판으로 연료탱크를 제작하는 경우, 수지도포면이 연료와 맞닿는 쪽으로 향하게 되고 반대면인 크로메이트만 도포된 면은 바깥쪽으로 향하게 되어 강판 용접시 전극은 수지가 맞닿지 않는 부분에 용접이 되므로, 훨씬 더 용접이 용이하게 되는 장점이 있다. 그리고, 수지가 도포되지 않는 면은 연료탱크의 내식성보강을 위해 두꺼운 상도도장(약100 μ m)을 하기 때문에 내식성에 미치는 영향은 거의 없다고 할 수 있다.

<26> 이하, 본 발명의 수지피복용액에 대하여 상세히 설명한다.

<27> 본 발명은 페녹시수지, 멜라민수지, 콜로이달 실리카에 에틸렌-아크릴수지 또는 인산-에스테르를 하나 이상 첨가함으로써, 도금강판용 수지피복강판에서 가공후 우수한 밀착성을 갖을 수 있는 특징이 있다.

<28> 도금강판에 있어서 최상부에 도포되는 수지의 주성분은 페녹시수지로 하는데, 수평균 분자량이 2만5천~5만인 것이 바람직하다. 수평균 분자량이 2만5천 이하이면 분자량이 너무 적어 원하는 물성확보가 어렵고, 5만 이상이면, 수지합성방법의 한계로 인하여 합성이 불가하기 때문이다.

<29> 상기 페녹시수지는 내식성 및 내연료성이 매우 우수한데, 그 이유는 다음과 같다.

<30> 상기 페녹시수지는 타수지와는 다른 물리적인 특징을 가지고 있는데, 가장 큰 특성

은 유리전이온도(Glass Transition Temperature-Tg)가 높은 것이다. 즉, 우레탄, 에폭시, 아크릴수지의 경우 분자량에 따라 조금씩은 상이하나 유리전이온도가 대개 50℃ 부근 혹은 그 이하인데 비해, 페녹시수지의 경우 100℃이다. 높은 유리전이온도는 수지 사슬이 움직이는 온도가 높다는 것을 의미하는 것으로, 유리전이온도 이하의 온도에서는 수지 자체의 사슬들이 마이크로브라운 운동을 하지 않고 그대로 있어 외부 저분자의 부식인자(수분, 휘발유 등)들에 대하여 1차적인 방어효과를 나타낸다. 즉, 수지 자체 사슬이 마이크로브라운 운동을 하면 움직이는 사슬사이로 저분자가 쉽게 침투하게 되어 부식인자들의 침투가 용이해 진다는 것이다. 따라서, 높은 유리전이온도의 수지는 그만큼 소지금속에 대한 차폐효과가 커서, 평판상태에서는 상당한 차폐효과를 발휘할 수가 있다.

<31> 그러나, 페녹시수지는 상기 장점과 더불어 다음과 같은 문제점도 있다. 즉, 수지도막은 자체가 딱딱(hard)하여, 일단 가공을 받게되면 연한 수지 즉, 낮은 유리전이온도에 비해 연신이 잘 일어나지 않을 뿐만아니라 하지도금층과의 밀착성도 약하기 때문에, 심한 가공시 수지도막이 금이가면서 도막밀착성이 약해지고 좀더 극심한 가공에 들어가면 도막박리까지 일어나 소지금속인 도금층에까지 부식인자의 침투를 용이하게 만들어 오히려 부식이 더 잘 일어날 수 있는 소지가 다분히 있다. 더욱이, 자동차사의 연료탱크와 같은 경우 가공과정에서는 성형성을 높이기 위해 가공전에 프레스유를 도포한 다음 프레스한 후, 이를 제거하기 위한 탈지공정을 연이어 행하는데, 심가공시에는, 도막에 수지처리가 되어 있을지라도 수지가 딱딱하여, 도막밀착성이 약한 부위에서 탈지액에 의한 손상이 생기므로 수지처리한 원래의 차폐효과를 기대하기가 어렵게 된다. 따라서, 순수한 페녹시수지보다는 도막밀착성 및 연신율이 우수한 다른 수지를 첨가하여 폴리알로리(poly-alloy) 혹은 폴리브렌드(poly-blend)상태로 사용하는 것이 바람직하다.

<32> 상기 폴리브렌드를 형성하는 타수지의 조건은, 첫째로 수용성 폐녹시수지와 상용성이 있어서 겔화나 슬러지가 발생하지 않아야 하고, 두번째는 폐녹시수지 자체가 보유하고 있는 우수한 특성인 내식성 및 내연료성에 영향이 없어야 함과 동시에, 수지전체의 유리전이온도를 낮춤으로써 도막밀착성을 향상시키는 상호 보완적인 효과가 있어야 한다

<33> 상기 타수지를 첨가하는 방식은 폐녹시수지에 화학적으로 결합시키는 방법과 물리적으로 투입하는 방법이 있는데, 여기서는 물리적으로 투입하는 방식을 취한다. 본 발명에서 화학적 결합방식이 적합하지 않은 이유는, 사용되는 에틸렌-아크릴수지가 기상으로 합성이 되고, 이미 수용화된 상태로 수용화된 상태의 수지를 수용화된 폐녹시수지에 합성하는 것은 불가능하기 때문이다.

<34> 본 발명의 에틸렌-아크릴수지는 분자량이 20000~50000인 것으로, 에틸렌과 아크릴수지가 각각 50~80%, 50~20%함유된 것이 바람직한데, 그 이유는 아크릴수지가 20%미만으로 함유될 경우 수용화가 안되고, 반대로 80%이상 첨가될 경우 유리전이온도가 높아져 밀착성이 나빠지는 문제가 있기 때문이다. 상기 에틸렌-아크릴수지의 함량은 폐녹시수지에 대해 5~15phr 인 것이 바람직하다. 에틸렌-아크릴수지 함량이 5phr 미만이면 도막 밀착성효과가 적고, 반대로 15phr 이상이면, 내연료성에서의 열화가 나타나는데, 그 이유는 연료로 사용되는 휘발유의 경우 전형적인 탄소와 수소로 구성된 탄화수소화합물이 때문에, 탄소와 수소만으로 된 구조로 구성된 에틸렌수지와 분자구조상으로 유사하여 에틸렌-아크릴수지로의 휘발유가 침투하여 팽윤이 일어나기 때문이다.

<35> 본 발명의 수지용액에 있어서, 수지의 도막밀착성을 향상시키는 방법으로는 상기한

폴리브렌드를 구성하는 방법 외에, 첨가제를 투입하는 방법이 있다. 즉, 페녹시수지와 하지층인 크로메이트층과의 밀착력을 강화시키는 첨가제를 사용하면, 심가공시 수지도막의 도막밀착력을 증가시킬 수 있다. 본 발명에서 사용한 첨가제중 인산-에스테르의 작용 원리를 도3을 참조하여 간단히 설명한다.

<36> 도3의 분자구조에 있어서, 인산-에스테르의 수산기는 물분자의 수소원자와 수소결합을 형성하여 수분이 더 이상 침투하는 것을 막아줌으로써 내식성을 향상시키고, 인산-에스테르의 산소는 금속이온과 결합하여 도막밀착성을 향상시켜 준다.

<37> 따라서, 페녹시수지의 가공후 도막밀착성 향상은 페녹시수지 자체의 유리전이온도하향과 함께 인산-에스테르의 각 이온들이 금속과 결합하는 복합 상승효과에 의한 것으로 이해할 수 있다.

<38> 상기 인산-에스테르의 함량은 페녹시수지대비 0.5~3.0phr로 투입하는데, 그 함량이 0.5phr 이하가 되면, 밀착력효과가 떨어지며 3.0phr 이상이 되면 투입량증가에 따른 효과가 없어지기 때문이다.

<39> 본 발명의 수용화 된 페녹시수지(이하 주제용액이라 함)에는 경화제로서 멜라민수지가 페녹시수지함량 대비 2~15phr 투입된다. 이 때 투입되는 멜라민수지의 경우, 반응성이 좋은 것을 선정하는 것이 좋다. 투입되는 함량은 페녹시수지 대비 2phr이하가 되면, 수지피복이 된 후에 경화반응이 충분치 않아 원하는 물성확보가 어렵게 되고, 반대로 15phr 이상이 되면, 과량 첨가에 의해 경화제끼리 반응하여 도막물성에 악영향을 미치기 때문에 바람직하지 않다.

<40> 이 외에, 내식성 향상을 위해 콜로이달 실리카를 투입하는데, 그 함량은 상기 주제의 폐녹시수지 함량 대비 10~20phr 이 바람직하다. 만약 실리카 함량이 10phr 이하가 되면, 함량이 너무 적어서 내식성효과가 없으며, 반대로 20phr 이상이 되면 실리카 투입함량에 비해 내식성 향상효과가 없기 때문이다.

<41> 다음으로, 상기 수지피복용액을 이용한 수지피복강판의 제조방법에 대하여 설명한다.

<42> 본 발명의 수지피복강판은, 전기아연 및 합금도금강판에 크로메이트처리를 한 다음 소부건조하고, 상기 수지피복용액을 도포한 후 다시 강판을 소부건조하는 방식으로 제조된다.

<43> 이 때, 상기 도포되는 수지피막의 건조두께는 2.0~10.0 μ m로 하는 것이 좋다. 도막두께가 2 μ m 이하일 때는 도막두께가 얇아 충분한 내식성과 내연료성이 확보하기가 어렵고, 10 μ m 이상일 때는 도막두께 증가에 따라 내식성과 내연료성에 영향이 없을 뿐 아니라, 강판을 서로 용접할 경우 용접성이 저하되기 때문이다.

<44> 상기 수지용액피복후의 소부온도는 강판온도(MT-Metal Temperature)기준으로 160~250℃의 온도범위가 바람직한데, 소부온도가 160℃ 이하가 되면, 수지의 경화반응이

충분하지 못하여 내식성 및 내연료성이 저하되며 반대로 250℃ 이상이 되면 경화반응은 더 이상 일어나지 않고 열량 손실이 그만큼 크기 때문이다.

<45> 한편, 강판의 도포방법으로는 롤에 의한 롤코팅, 스프레이, 침적법등 여러가지가 있는데 본 발명의 경우는 롤코팅방법을 사용하는 것이 가장 바람직하다. 본 발명의 크로메이트처리 및 수지용액도포에 사용되는 롤코팅설비는 예를 들면, 도2와 같이 구성되는데, 그 방법은 다음과 같다. 즉, 드립팬에 있는 수지를 픽업롤 (P.U.R)에 묻혀서 트랜스퍼롤(T.F.R)로 전사후 어프리케이터롤(A.P.R)에서 최종적으로 강판에 묻혀준 뒤 오븐에서 건조하여 수지피막을 형성하는 방법이다. 이 때 부착되는 수지부착량은 각 롤의 구동방향, 회전속도, 각 롤 상호 밀착압력 등으로 조절한다.

<46> 본 발명에 있어서, 상기한 롤코팅법을 사용하면 강판의 편면 및 양면에 피복하는 것이 가능한 이점이 있다.

<47> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

<48> (실시예1)

<49> 수평균분자량이 50,000인 페녹시수지에 경화제로서 멜라민 수지를 5phr 넣은 후 입경이 20nm인 콜로이달 실리카를 15phr, 왁스를 2phr 혼합한 수지용액의 조성을, 별다른 명기가 없는 한 표준용액조성이라 한다. 또한, 도금부착량이 30g/m²인 전기아연 및 합금도금강판상에 크로메이트처리를 하고 강판온도가 160℃되게 소부건조하여 냉각한 후 각

각의 조성으로 제조한 수지용액을 도포한 다음 강판온도가 190℃되게 소부건조하여 피막 건조두께가 3 μ m인 수지피복강판을 제조하는 일련의 공정을 표준강판제조방법이라 한다.

<50> 상기 표준용액조성에, 에틸렌수지 대 아크릴수지의 비율이 80:20인 에틸렌-아크릴 수지를 하기 표1과 같은 함량으로 혼합하여 수지용액을 제조한 후, 20~30g/m²의 아연도금부착량으로 도금하고 100mg/m²의 크로메이트처리를 한 강판에 상기 수지용액을 롤코팅 방법으로 도포하고, 강판온도가 190℃되게 소부건조한 다음, 수냉시켜 건조수지 도막두께가 3 μ m인 수지피복강판을 제조하였다.

<51> 상기한 방법으로 제조된 수지피복강판에 대한 내식성평가는 염수분무시험기를 이용하여 가공부만 평가하였다. 평가를 위한 시편은 평판을 95mm ϕ 로 절단하여 직경 50mm, 높이 25mm인 컵을 제작한 다음, 500시간이 경과하면 염수분무기에서 반출하여 순수로 세척하고 건조시켜서 제조하였다. 그 다음, 내식성은 시편에 발생한 녹의 비율에 따라 하기와 같이 평가하고, 그 결과를 하기 표1에 나타내었다.

<52> ◎ : 백청 발생면적이 전체 시편 면적 대비 5% 이하

<53> ○ : 백청 발생면적이 전체 시편면적 대비 5~30% 이하

<54> □ : 백청 발생면적이 전체 시편 면적 대비 30~50% 이하

<55> △ : 백청 발생면적이 전체 시편 면적 대비 50~100% 이하

<56> 또한, 가공후 도막밀착성 평가를 위해 두가지 모드를 취하였다. 즉, 1차모드는 평

판을 95mm ϕ 로 절단하여 직경 50mm, 높이 25mm인 컵을 제작한 다음 높이 25mm 컵시편의 둘레에 스카치 테이프를 붙여서 수지가 박리되는 면적으로 구하는 것이고, 2차모드는 50℃, 10% 가성소다용액에 3분간 초음파를 가하여 세척한 다음 1차와 동일하게 평가하여 구하는 것이다. 그 다음, 도막밀착성은 하기와 같은 기준에 따라 평가하고, 그 결과를 표1에 나타내었다.

- <57> ◎ : 박리된 면적이 0%
- <58> ○ : 박리된 면적이 1~5%
- <59> □ : 박리된 면적이 5~10%
- <60> △ : 박리된 면적이 10~20%
- <61> × : 박리된 면적이 20% 이상

- <62> 내연료성평가는 연료가 맞닿는 부위의 평판을 95mm ϕ 로 절단하여 직경 50mm, 높이 25mm인 컵을 제작하고, 그 안에 3가지 타입의 용액을 25ml 투입한 다음 강판위에 '0'링을 놓고, 그 위에 투명한 유리판을 덮고 클램프로 고정하여 휘발유의 누유를 방지하도록 하였다. 내연료성평가에 사용된 용액은 3가지 종류로 하였는데, A타입의 경우 통상 사용되는 무연휘발유에 5%소금을 혼합한 용액을 사용하였으며, B타입은 통상 사용되는 무연휘발유에 0.2%소금을 혼합한 용액을 사용하였으며, C타입은 메탄올과 첨가제가 함유된 무연휘발유를 그대로 사용하였는데, 상기 C타입의 조성은 무연휘발유85% + 메탄올14% + 개미산60ppm과 Cl-20ppm이 함유된 순수1%였다. 또한, 자동차의 운행중인 상황을 재현하기

위해, 컵으로 제작된 용기내의 연료가 흔들림을 받도록 미리 제작된 흔들림장치를 이용하였다. 상기 방법의해 4개월 경과후 반출하여 순수로 세척하고 건조한 다음, 발생한 녹의 비율에 따라 내연료성을 평가한 후, 그 결과를 표1에 나타내었다. 평가기준은 하기와 같다.

- <63> ◎ : 백청 발생면적이 전체 시편 면적대비 5% 이하
- <64> ○ : 백청 발생면적이 전체 시편 면적대비 5~30% 이하
- <65> □ : 백청 발생면적이 전체 시편 면적 대비 30~50% 이하
- <66> △ : 백청 발생면적이 전체 시편 면적 대비 50~100% 이하
- <67> × : 적청 발생
- <68> 【표 1】

| 구분 | 주제용액 | 첨가제 | | 경화제 | | 가공후 품질평가 | | |
|------|-----------|-------------------|----|-----------|----|----------|-----|------|
| | 종류 | 종류 | 함량 | 종류 | 함량 | 도막밀착성 | 내식성 | 내연료성 |
| 비교재1 | 페녹시 수지 | 에틸렌- 아크릴 수지 | 0 | 멜라민 수지 | 5 | □ | ○ | ○ |
| 비교재2 | | | | | 10 | | | |
| 비교재3 | | | | | 15 | △ | □ | |
| 비교재4 | | | 3 | | 5 | ○ | ◎ | ◎ |
| 비교재5 | | | | | 10 | | | |
| 비교재6 | | | | | 15 | | | |
| 비교재7 | | | 20 | | 5 | ◎ | | □ |
| 비교재8 | | | | | 10 | | | ○ |
| 비교재9 | | | | | 15 | | | |
| 발명재1 | | | 5 | | 5 | | | ◎ |
| 발명재2 | | | 10 | | | | | |
| 발명재3 | | | 15 | | | | | |
| 발명재4 | | | 5 | | 10 | | | |
| 발명재5 | | | 10 | | | | | |
| 발명재6 | | | 15 | | | | | |
| 발명재7 | | | 5 | | 15 | | | |
| 발명재8 | | | 10 | | | | | |
| 발명재9 | | | 15 | | | | | |

<69> 상기 표1에 수지용액중 첨가제인 에틸렌-아크릴수지와 경화제인 펠라민수지의 함량 변화에 따른 품질평가결과가 나타내었다. 표1에서 알 수 있는 바와 같이, 에틸렌-아크릴 수지 함량이 20phr 이상인 경우, 도막밀착성과 내식성은 양호하였지만, 내연료성은 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 에틸렌-아크릴수지 함량이 5phr 미만인 비교재의 경우도, 각 품질평가에 있어서 본 발명의 발명재보다 나쁜 결를 나타냄을 알 수 있다.

<70> (실시예2)

<71> 상기 표준용액조성에 첨가제로 인산-에스테르를 하기 표2와 같은 함량으로 혼합하여 수지용액을 제조한 후, 20~30g/m²의 아연도금부착량으로 도금하고 100mg/m²의 크로메이트처리를 한 강판에 상기 수지용액을 롤코팅방법으로 도포하고 강판온도를 190℃ 되게 소부건조한 다음 수냉시켜, 건조수지 도막두께가 3μm인 수지피복강판을 제조하였다. 그 후 상기 실시예1과 같은 조건으로 품질평가를 실시하여, 그 결과를 표2에 나타내었다.

<72>

【표 2】

| 구분 | 주제용액 | 첨가제 | | 경화제 | | 가공후 품질평가 | | |
|------|-----------|------------|-----|-----------|----|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | 종류 | 종류 | 함량 | 종류 | 함량 | 도막밀착성 | 내식성 | 내연료성 |
| 비교재A | 페녹시 수지 | 인산- 에테르 | 0.3 | 멜라민 수지 | 5 | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="radio"/> | <input checked="" type="radio"/> |
| 비교재B | | | | | 10 | | <input type="checkbox"/> | |
| 비교재C | | | | | 15 | <input checked="" type="radio"/> | | |
| 비교재D | | | 4.0 | | 5 | <input checked="" type="radio"/> | <input checked="" type="radio"/> | |
| 비교재E | | | | | 10 | | | |
| 비교재F | | | | | 15 | | | <input type="radio"/> |
| 발명재A | | | 0.5 | | 5 | | | <input checked="" type="radio"/> |
| 발명재B | | | 1.0 | | | | | |
| 발명재C | | | 2.0 | | | | | |
| 발명재D | | | 3.0 | | | | | |
| 발명재E | | | 0.5 | | 10 | | | |
| 발명재F | | | 1.0 | | | | | |
| 발명재G | | | 2.0 | | | | | |
| 발명재H | | | 3.0 | | | | | |
| 발명재I | | | 0.5 | | 15 | | | |
| 발명재J | | | 1.0 | | | | | |
| 발명재K | | | 2.0 | | | | | |
| 발명재L | | | 3.0 | | | | | |

<73> 상기 표2에 수지용액중 첨가제인 인산-에스테르와 경화제인 멜라민수지의 함량변화에 따른 품질평가결과가 나타내었다. 상기 표2에서 알 수 있는 바와 같이, 인산에스테르 함량이 본 발명의 0.5~3.0phr 범위내에 있는 경우, 가공후 도막밀착성이 향상되었다. 그러나, 인산에스테르 함량이 3.0phr 을 초과하거나 0.5phr 미만인 경우, 각 품질평가에 있어서, 본 발명재에 비해 열화한 것을 알 수 있다.

<74> 한편, 본 발명에 따라 상기 표준용액조성에 첨가제로 인산-에스테르 및 에틸렌-아크릴수지를 복합첨가하면, 상기한 실시예와 같이 인산 에스테르와 에틸렌-아크릴수지를 단독으로 첨가한 것에 비해, 동등이상의 우수한 효과가 있음을 알 수 있었다.

【발명의 효과】

<75> 상술한 바와 같이, 본 발명에 의해 수용성 페녹시수지에 에틸렌-아크릴수지 및 인산-에스테르를 첨가한 수지피복용액을 제조함으로써, 대폭 향상된 가공후 도막밀착성, 내연료성, 및 내식성을 갖으면서 납이 전혀 사용되지 않는 신도금계 연료탱크강판을 제공하여, 기존 Pb-Sn도금강판 대비 환경차원에서 상당한 효과를 제공할 수 있고 강판품질의 향상이 가능하여 고객사의 불만해소에 상당히 기여할 수 있는 효과가 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

- (a) 수평균 분자량이 25000~50000인 수용성 페녹시수지의 주제용액;
 - (b) 상기 주제용액에 대해 2~15phr의 멜라민수지;
 - (c) 상기 주제용액에 대해 10~20phr의 콜로이달 실리카;를 함유하고, 또한 여기에
 - (d) 분자량이 20000~50000이고, 에틸렌과 아크릴수지가 각각 50~80%, 50~20% 함유된 수용성 에틸렌-아크릴수지를 상기 주제용액에 대해 5~15phr; 또는
- 상기 주제용액에 대해 0.5~3.0phr의 인산-에테르;를 단독 혹은 복합으로 함유하여 이루어지는 가공후 밀착성이 우수한 도금강판용 수지피복용액.

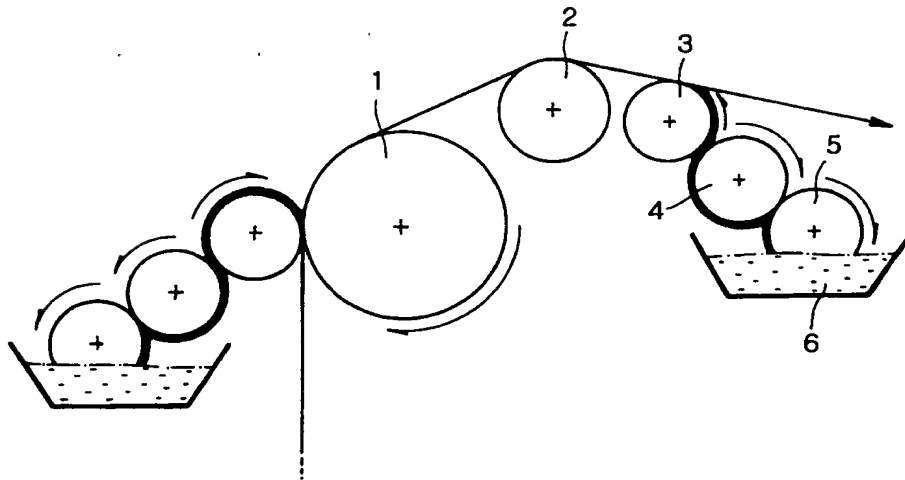
【청구항 2】

크로메이트처리된 전기아연 도금강판에 수지피복용액을 도포하는 방법에 있어서,

제1항의 수지피복용액을 도포하여 160~250℃의 소부온도로 건조한 후, 건조 도막두께가 2~10 μ m가 되도록 하는 것을 특징으로 하는 가공후 밀착성이 우수한 도금강판용 수지피복강판의 제조방법.

【도 1】

【도 2】



【도 3】

